

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01F 17/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99102579.2

[43]公开日 1999 年 11 月 17 日

[11]公开号 CN 1235063A

[22]申请日 99.3.3 [21]申请号 99102579.2

[30]优先权

[32]98.3.3 [33]US [31]09/034,032

[71]申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 K·E·米尼克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 钟守期

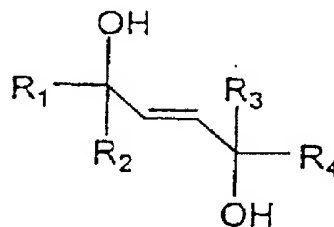
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具表面活性剂性能的反式烯二醇

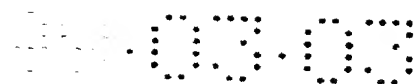
[57]摘要

一种含水组合物及将该含水组合物涂于表面的方法,通过加入以下式烯二醇反式异构体为基础的新型表面活性剂,而使该组合物的表面活性特性得到改善,

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自是 $C_1 - C_9$ 直链或支链、相同或不同的烷基,且该烯二醇的碳原子总数在 12 和 17 之间。该化合物用于降低含水有机组合物的平衡表面张力,例如将其用于涂料、油墨及粘合剂等。



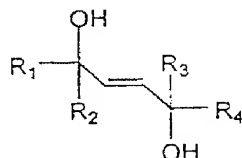
ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 含有有机化合物的含水组合物，且该组合物中还含有有效量的烯二醇反式异构体，以降低该含水组合物的平衡表面张力，所述反式烯二醇的结构式如下：

5



10 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自是 $C_1 - C_9$ 直链或支链、相同或不同的烷基，且该反式烯二醇的碳原子总数在 12 - 17 之间。

2. 权利要求 1 的含水组合物，其中在该反式烯二醇溶解度极限时，其组合物中的平衡表面张力是 50 dynes/cm 或更小，且所述反式烯二醇的碳原子总数在 14 和 16 之间。

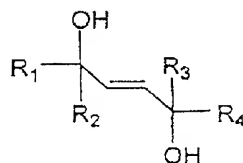
15 3. 权利要求 1 的含水组合物，其中在该反式烯二醇溶解度极限时，其组合物中的平衡表面张力是 35 dynes/cm 或更小。

4. 权利要求 1 的含水组合物，其中 R_1 和 R_4 各自是 $C_4 - C_6$ 烷基，而 R_2 和 R_3 是甲基。

5. 权利要求 1 的含水组合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是乙基。

20 6. 将一种水基组合物涂于表面的方法，所述组合物含有机化合物，并含用于降低该组合物平衡表面张力的有效量表面活性剂，其改进之处是采用下述结构式所示反式烯二醇作为表面活性剂；

25



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是 $C_1 - C_9$ 直链或支链、相同或不同的烷基，且该反式烯二醇的碳原子总数在 12 和 17 之间。

30 7. 权利要求 6 的方法，其中在所述反式烯二醇溶解度极限时，其组合物平衡表面张力是 50 dynes/cm 或更小，且所述反式烯二醇的碳原子总数在 14 和 16 之间。



8. 权利要求 6 的方法，其中在所述反式烯二醇溶解度极限时，其组合物的平衡表面张力是 35 dynes/cm 或更小。

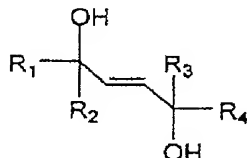
9. 权利要求 6 的方法，其中 R_1 和 R_4 各自是 $C_4 - C_6$ 烷基，而 R_2 和 R_3 是甲基。

5 10. 权利要求 6 的方法，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是乙基。

说 明 书

具表面活性剂性能的反式烯二醇

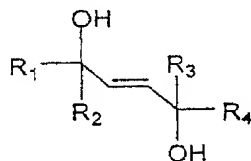
下述通式的几种烯二醇是已知的:



- 10 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同或不同的烷基。上述通式中 R 基团是相同或不同 C_1 至 C_5 烷基的纯反式二醇，据报道被用作合成阳离子聚合法引发剂 - 转移剂的原料化合物。

- 15 已知的烯二醇中，据介绍只有丁烯二醇是市售带伯羟基的唯一烯二醇（Kirk-Othmer 化学技术百科全书、第四版、Wiley，1991 年，第 1 卷第 206 - 209 页）。虽然已知在适宜的条件下能生成顺式或反式烯 - 1,4 - 二醇异构体，但工业生产上都几乎只形成顺式丁烯二醇。例如 John R. Johnson 和 O.H. Johnson，在美国化学会志，第 62 卷（1940 年 10 月），第 2615 - 2620 中介绍了顺式和反式 2,5 - 二甲基 - 3 - 己烯 - 2,5 - 二醇异构体。美国专利 5,053,561（Bender 等人，1991 年）介绍了采用液 - 液萃取法分离顺式或反式烯二醇，例如 1,1,4,4 - 四烷基 - 2 - 丁烯 - 1,4 - 二醇异构体分离法。

本发明针对含有机物质的水基组合物，且该组合物通过加入反式烯二醇，具体如下式所示烯二醇反式异构体，来使平衡表面张力降低，



- 25 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自是 C_1 - C_9 直链或支链、相同或不同的烷基，且该化合物中的碳原子总数在 12 - 17 之间。

30 本发明还提供一种将含水基有机化合物的组合物涂于表面的方法，所述组合物含有效量上述反式烯二醇，以降低该组合物的平衡表面张



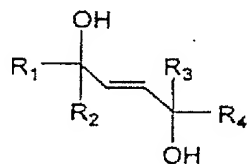
力。

与其顺式相比，这些反式烯二醇显示出极为优良的平衡表面张力特性。此外，该反式烯-1,4-二醇表现出良好的溶解性以及低泡性。

5 因为其优良的表面活性剂性能、低泡特性、及良好的水溶性、因此该反式烯二醇能用于有关平衡表面张力降低、及在含水有机体系内泡沫减少方面显得很重要的许多领域中。

例如，这些物质特别适用于含有机化合物的水基组合物中作为表面活性剂，比如涂料、油墨、和粘合剂。它们在肥皂、水基香精、洗发香波、以及各种洗涤剂中也很适用。

10 本发明针对下式烯二醇反式异构体的应用，



15

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自是 $C_1 - C_9$ 直链或支链、相同或不同的烷基，且该分子中碳原子总数在 12 至 17 之间，该化合物用作水基有机系统的表面活性剂。有效量的本发明反式烯二醇，能降低含有机化合物的水基组合物的平衡表面张力，所述组合物如涂料、油墨、及粘合剂等。

20 由于其结构上的相似性，据报道烯二醇的顺式和反式异构体物理性质很相似，但是就其水溶性和在水系统中的表面活性而言，所述顺式和反式之间都有明显差别。

如果要作为表面活性剂使用，则要求本发明反式烯二醇 0.1wt% 水溶液即能使平衡表面张力 (EST) 保持 50 dynes/cm 或更小，优选 35
25 dynes/cm 或更小。所述平衡表面张力用最大气泡压力法 (maximum-bubble-pressure method)，于 23 °C 和 1 泡/秒进行测量。该方法介绍于 Langmuir，第 2 卷 (1986)，pp428 - 432 中。如果以表面活性剂溶解度极限进行测定，则平衡表面张力需为 40 dynes/cm 或更小，优选 35 dynes/cm 或更小。

30 有效表面活性剂需要水溶性和表面张力特性的良好平衡。一般来说，本发明的实践中需采用溶解度为 0.005-2.0wt%，优选 0.01 - 1.0wt% 的反式烯-1,4-二醇。



5 本发明的反式烯二醇可以通过几种已知方法制备。例如，采用多相催化剂还原炔二醇；使反式-3-己烯-2,5-二酮与烷基锂试剂反应；使反丁烯二酸二乙酯与烷基锂反应；仲醇自由基加成到炔化合物上，例如2-烷基-3-丁炔-2-醇；或使顺式异构体经光化学或催化异构化反应。

业已发现，本发明中反式烯二醇的最适宜 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 烷基，是所生成的烯产物碳原子总数为12-17的烷基，优选碳原子总数维持14-16的烷基。如果超出这个范围，比如17碳以上或12碳以下，则其产物的0.1wt%溶液平衡表面张力会达50 dynes/cm以上。适宜的烯醇产物典型例包括R基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和异戊基相结合的所述产物。

这种新型非离子表面活性剂的代表性化合物是下面的反式异构体：

- 15 3,6-二乙基-4-辛烯-3,6-二醇；
2,4,7,9-四甲基-5-癸烯-4,7-二醇；
2,5,8,11-四甲基-6-十二碳烯-5,8-二醇；
5,8-二甲基-6-十二碳烯-5,8-二醇。

20 采用液-液萃取法可使顺式和反式异构体分离，例如U.S. 5,053,561所述（结合入本文作为参考）。萃取采用极性和非极性相进行，这种情况下，顺式和反式异构体在两相中的聚积程度不同，这样可以选择性地分出反式异构体。

本发明的反式烯二醇可以以任何方法使用，或者掺入需要借助其优越表面活性特性的任何组合物中。它们在含有机物的水组合物中特别有用。

25 能降低含有机物的水基组合物平衡表面张力的所述反式烯二醇的有效之量，根据具体所用二醇，及所加进的具体含水组合物而有所变化。一般来说该二醇约占它所加入的含水组合物重量的0.01-1%。

通过下面实施例的详述，本发明将更为明确，但这些实施例仅仅是本发明应用的典型例而已。

实施例1和2

30 具有10个或不足10个碳的烯二醇

将炔-1,4-二醇（10g），5% Pd/C（0.025g）和己烷（40ml）装入不锈钢Parr反应器中。在实施例1中，所述炔二醇是2,5-二甲基

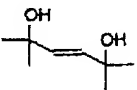
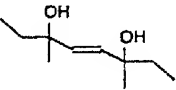
- 3 - 己炔 - 2,5 - 二醇, 而实施例 2 中, 所述炔二醇是 3,6 - 二甲基 - 4 - 辛炔 - 3,6 - 二醇。于室温搅拌下将反应器加氢至 50psi 氢压。放热停止时还原物多数形成烯。反应混合物中所含顺式: 反式: 烷烃的比例为 90:8:2。所获得的异构体气相色谱分析的峰面积百分比列于表 1。

- 5 用柱色谱将顺式和反式分开, 用 1:1 的己烷: 乙酸乙酯、或 2% 甲醇/二氯甲烷溶剂洗脱。

表 1

炔二醇还原反应的产物 GC 分析峰面积
百分比

10

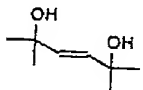
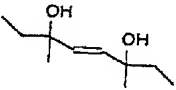
实施例	结构	顺式	反式	烷烃
1		88	8	3
2		83	9	7

使用“最大气泡压力法”于 23 °C 和 1 泡/ 秒, 以 0.1wt% 溶液进行平衡表面张力测定。列于表 2 的结果表明 10 个碳原子或 10 碳以下的烯二醇是较差表面活性剂, 同时其顺式异构体比反式异构体平衡表面张力稍好

15

表 2

平衡表面张力(dynes/cm)

	分子式	顺式	反式
1	 <chem>C8H16O2</chem>	62	64
2	 <chem>C10H20O2</chem>	51	59



实施例 3、4 和 5

18 或 20 个碳的烯二醇

实施例 3 和 4 中，将反式-3-己烯-2,5-二酮（4.5mmol）（根据 Tetrahedron Letters, 1990, p7669 所述制备）和 20ml 四氢呋喃在干冰/异丙醇浴中冷却。在 30 分钟时间内将烷基锂(9.0mmol)滴加进去。将反应混合物搅拌 15 分钟，然后用氯化铵水溶液使之骤冷，并用乙醚萃取产物。用硫酸镁干燥乙醚层、过滤并用旋转蒸发器除去溶剂。反应产物的气相色谱峰面积之比列于表 3。该产物以柱色谱提纯。

表 3

反应产物的气相色谱峰面积之比

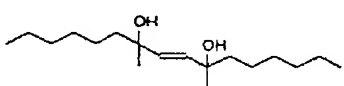
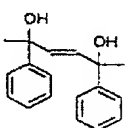
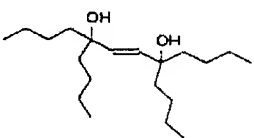
实施例	烷基	1,4 加成物	单醇	二醇
3	正己基	1	4.6	7.5
4	苯基	1.8	1	2.5

实施例 5 中，将反丁烯二酸二乙酯（3.0mmol）和四氢呋喃（10ml）在干冰/异丙醇浴中冷却。60 分钟内将丁基锂（18mmol）滴加进去。将反应混合物搅拌 15 分钟，然后用氯化铵水溶液使之骤冷，并用乙醚萃取。用硫酸镁干燥乙醚层，过滤并旋转蒸发除去溶剂，产物用柱色谱提纯，用 1:1 己烷：乙酸乙酯洗脱。

以 0.05wt% 溶液测定实施例 3、4 和 5 化合物的平衡表面张力，其结果归纳入表 4。

99.03.03

表 4

		分子式	反式烯的 EST(dynes/cm)
3		$C_{18}H_{36}O_2$	67
4		$C_{18}H_{20}O_2$	67
5		$C_{20}H_{40}O_2$	69

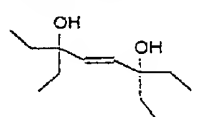
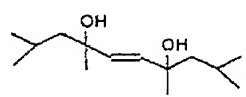
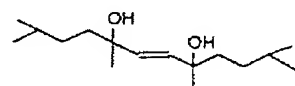
从该结果看出, 有 18 或 20 个碳的反式烯二醇, 其平衡表面张力特性较差。

实施例 6 - 9

5 具 12 和 14 个碳原子的烯二醇

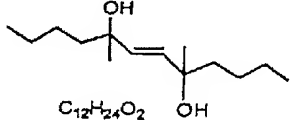
根据实施例 1 和 2 的方法制备实施例 6 - 8 的化合物, 表 5 列出了其产物气相色谱峰面积百分比。根据实施例 3 和 4 制备实施例 9 的化合物, 实施例 9 反应产物的气相色谱峰面积百分比列于表 6

表 5

实施例	结构	分子式	顺式	反式	烷烃
6		$C_{12}H_{24}O_2$	88	8	3
7		$C_{12}H_{24}O_2$	83	9	6
8		$C_{14}H_{28}O_2$	78	16	4

99.03.03

表 6

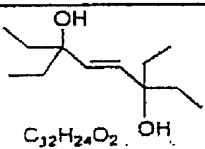
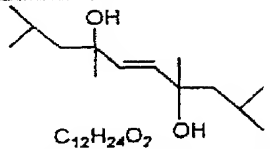
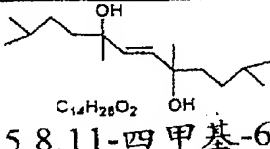
实施例	结构	1,4 加成物	单醇	二醇
9	 $C_{12}H_{24}O_2$	1	3.6	5

实施例 10

C_{12} 和 C_{14} 烯二醇的顺式和反式异构体的水溶性和平衡表面张力 (EST)

测定实施例 6 - 9 的顺式和反式异构体的水溶性和 EST, 所得结果列于下表 7。这些数据表示, 与其顺式异构体相比所述反式异构体的水溶性和 EST 要好得多。

表 7

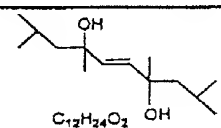
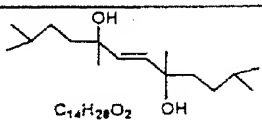
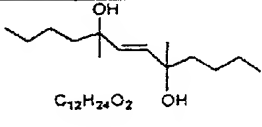
实施例	化合物	异构体	EST of 0.1 wt% 溶液 (dynes/cm)	溶解性极限 (wt% 水中)
6	 $C_{12}H_{24}O_2$ 3,6-二乙基-4-辛烯-3,6-二醇	顺式	54	0.01
		反式	50	0.5
7	 $C_{12}H_{24}O_2$ 2,4,7,9-四甲基-5-癸烯-4,7-二醇	顺式	58	<0.01
		反式	34	0.2
8	 $C_{14}H_{28}O_2$ 2,5,8,11-四甲基-6-十二碳烯-5,8-二醇	顺式	68	<0.01
		反式	33	0.03

实施例 11

在反式烯二醇溶解度极限时的 EST

测定实施例 7 - 9 的反式 1,4 - 烯二醇溶解度极限时的 EST, 所得结果列于下表 8。数据显示在其溶解度极限时反式异构体的 EST 极为优良。

表 8

实施例	化合物	溶解性极限时的 EST (dynes/cm)	溶解性极限 (wt% 水中)
7	 C ₁₂ H ₂₄ O ₂ 反式异构体	29	0.2
8	 C ₁₄ H ₂₈ O ₂ 反式异构体	33	0.03
9	 C ₁₂ H ₂₄ O ₂ 反式异构体	33	0.1